云 南 植 物 研 究 1995; 17 (2): 201—203
Acta Botanica Yunnanica

滇姜花的倍半萜成分*

赵 庆[1] 郝小江[2+] 陈耀祖[1] 邹 澄[2]
([1] 兰州大学化学系，兰州 730000)
([2] 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明 650204)

摘要 从滇姜花（*Hedychium yunnanense*）根的乙醇提取物中分离到5个倍半萜，分别是：柳杉醇（1），α-桉醇（2）、β-桉醇（3）、β-榄醇（4）和4-O-乙基-柳杉醇（5）。其结构由光谱方法推定，其中（5）为新化合物。

关键词 滇姜花，倍半萜，4-O-乙基柳杉醇

SESQUITERPENOIDS FROM HEDYCHIUM YUNNANENSE

ZHAO Qing[1], HAO Xiao-Jiang[2+], CHEN Yao-Zu[1], ZOU Cheng[2]
([1]*Department of Chemistry, Lanzhou University*, Lanzhou 730000)
([2]*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204)

Abstract Five sesquiterpenoids were isolated from the rhizomes of *Hedychium yunnanense* Gagnep, namely, cryptomeridiol (1), α-eudesmo (2), β-eudesmol (3), β-elemol (4) and 4-O-ethyl-cryptomeridiol (5). (5) is a new compound, whose structure was determined by means of spectroscopic analysis.

Key words *Hedychium yunnanense*, sesquiterpenoids, 4-O-ethyl-cryptomeridiol

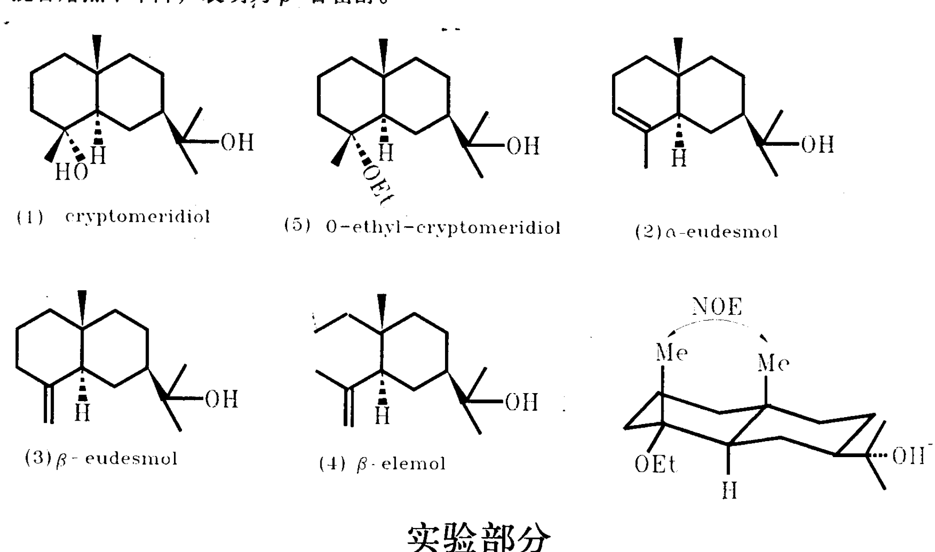
滇姜花（*Hedychium yunnanense* Gagnep）系姜科植物，仅在云南省有分布，其化学成分及药理活性尚未见报道。我们采用硅胶G柱、RP-18反相柱及$AgNO_3$-硅胶G柱，从其根的乙醇提取物中分离到5个倍半萜：柳杉醇、α-桉醇、β-桉醇、β-榄醇和新化合物4-O-乙基-柳杉醇。榄烷型倍半萜（4）为首次从该属植物中分离得到。此外还得到β-谷甾醇。本文介绍这6个化合物的分离与结构解析。

化合物（1）、（2）、（3）、（4）的结构分别鉴定为：柳杉醇[1,2]，α-桉醇[3,4]，β-桉醇[3,4]，β-榄醇[5,6]，其光谱数据及物理常数，分别与上述相应化合物的文献值一致。

化合物（5）：无色油状物，MS给出分子量268，再结合^1H NMR、^{13}C NMR和DEPT推出分子式为$C_{17}H_{32}O_2$。IR示有羟基（3400）存在，无烯键或羰基吸收。^1H NMR中有4个甲基单峰[δ1.15, 1.14, 1.01, 0.84（each 3H, s）]，一组多重锋[δ3.30 ppm（2H, m）]。δ1.07 ppm处有一组三重峰（3H, J=7Hz）。MS中的m/e 59峰，^1H NMR的δ1.15, 1.14以及^{13}C NMR中的δ72.9（季碳），27.0和27.1（CH_3）讯号均表明（5）具有CMe_2OH基团。^{13}C NMR表明（5）的结构与柳杉醇（1）极为相

* 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室资助项目，+通讯联系人
1994-07-30收稿，1994-11-14修回

似，（5）比（1）多了1个CH_2和1个CH_3.（5）应是柳杉醇的乙醚。^{1}H NMR中δ1.07与δ3.30ppm的讯号也说明有乙氧基存在。氢谱中4个甲基峰均呈单峰，说明C-4与C-11具有含氧取代。由于MS中出现很强的m／e 59峰，所以C-11位应有羟基取代，因此乙氧基只能在C-4位上。（5）的碳谱与（1）相比，C-4的化学位移向低场位移4 ppm，这显然是乙氧基的取代所致。在NOESY谱中，Me-14（0.84）和Me-15（1.01）出现相关峰，故C-4甲基应处于β位，而乙氧基处于α位。（5）的结构推定为4-O-乙氧基-柳杉醇（4-O-ethyl-cryptomeridiol）。（6）的IR谱、TLC及熔点与β-谷甾醇标准品一致，混合熔点不下降，表明为β-谷甾醇。



实验部分

熔点用Kofler显微熔点仪测定，温度计未校正；红外光谱用Perkin-Elmer577型红外光谱仪测定（KBr压片）；质谱用Finnigan-4510质谱仪测定，EI源，70eV；核磁共振用Bruker Am-400超导核磁共振仪测定，$CDCl_3$作溶剂。旋光用WAG-6型自动旋光仪测定。层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产。$AgNO_3$-硅胶G板及柱层析硅胶分别制作如下：将硅胶G板用1%的硝酸银溶液浸湿，用电吹风烘干后即可使用；将硝酸银与硅胶G按1∶10混合，用水浸湿，在烘箱内100℃下烘干。

滇姜花的根采于昆明官渡区，干重2.7 kg。用95%乙醇提取3次，合并浓缩和棕色浸膏170.4 g，取30.4 g浸膏，经硅胶柱层析，石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱。5∶1洗脱部分再经硅胶H柱层析、石油醚-乙酸乙酯（5∶1）洗脱，硅胶H柱层析、氯仿-乙酸乙酯（8∶1）洗脱，得到无色油状物（5）32mg。10∶1洗脱部分经苯结晶得β-谷甾醇（6）108mg。1∶1洗脱部分经快速硅胶H柱层析、氯仿-乙酸乙酯（6∶4）洗脱，再经苯重结晶得到白色粉末（1）1.00g。

另取浸膏140g依次用石油醚和苯溶解，两溶解物合并浓缩得107 g棕色油。棕色油与200g, 200—300目粗硅胶拌合后用石油醚洗脱得到55.6g油状物。油状物经200—300目硅胶柱层析，石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱，在10∶1洗脱部分得到12.6g蜡状物。取1.0g蜡状物经RP-18反相层析，甲醇-水（4∶1）洗脱，RP-18反相板检测，得到白色固体。白色固体再经硅胶G柱层析、苯洗脱，得到针状结晶（4）137mg。另取0.60g上述蜡状物，经$AgNO_3$-硅胶G（1∶10）柱层析，石油醚-氯仿（1∶1）洗脱部分得到（2）111mg，氯仿-乙酸乙酯（10∶1）洗脱部分得到（3）90mg。

柳杉醇（1） 针状结晶，（升华）. mp 135.5—136℃ .$[\alpha]_D^{20}=-25.00°$（$CHCl_3$, c=0.52）. IR$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$:3360（羟基）,2960, 2920, 1380, 1120, 915. MS m／z（%）:240(M^+,7), 164(27), 149(50), 109(21), 81(18), 71(31), 59(100), 43(89), 41(32). ^{1}H NMR (δ, ppm): 1.17, 1.17, 0.81, 1.08(each 3H, s ,

H-12,13,14 and 15, respectively). ^{13}C NMR(δ, ppm):41.1(C-1), 20.1(C-2), 43.4(C-3), 72.2(C-4), 54.8(C-5), 21.5(C-6), 49.9(C-7), 22.5(C-8), 44.6(C-9), 34.5(C-10), 72.8(C-11), 27.3(C-12), 27.0(C-13),18.6(C-14),22.6(C-15).

α-桉醇（2）　针状结晶，(Petroleum ether）. mp 71—73℃.IR$v_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3280, 2960, 2900, 1440, 910, 1H NMR (δ, ppm): 5.29(1H, s , H-3), 1.59(3H, s, H-15), 1.18, 1.19(3H, each, s, C-11 Me), 0.74(3H, s, H-14), ^{13}C NMR(δ, ppm): 37.9(C-1) 23.0(C-2), 121.0(C-3), 135.5(C-4), 46.7(C-5), 24.4(C-6), 50.0(C-7), 22.4(C-8), 40.2(C-9), 32.2(C-10), 73.0(C-11), 26.8(C-12), 27.6(C-13), 15.6(C-14), 21.1(aC-15).

β-桉醇（3）　针状结晶，（Petroleum ether）. mp 78—79.5℃. IR$v_{max}^{KBr}cm^{-1}$:3270, 3060, 2960, 2920, 2830, 1635, 1370, 1180, 1130, 950, 880. ^1H NMR (δ, ppm): 4.42(1H, d, J=1.4 Hz,H-15), 4.69(1H, d, J=1.5 Hz H-15), 1.17,(6H, s, H-12 and H-13), 0.67(3H, s); ^{13}C NMR(δ, ppm): 41.9(C-1) 23.5(C-2), 36.9(C-3), 151.1(C-4), 49.5(C-5), 25.0(C-6), 49.8(C-7), 22.4(C-8), 41.2(C-9), 35.9(C-10), 72.8(C-11), 27.2(C-12), 27.2(C-13), 16.3(C-14), 105.3(C-15).

β-榄醇（4）　针状结晶，mp 49—50.5℃. IR$v_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3310, 3060, 2960, 2920, 1630, 1365, 950. ^1H NMR (δ, ppm): 0.94(3H, s, H-14), 1.16(6H, s, H-12 and 13), 1.67,(3H, s, H-3), 1.92(1H, dd, H-5),4.55, 4.78(1H, each, s, H-15), 4.48—4.88(2H, m, H-2), 5.76(1H dd, J=17.8, 10.5Hz, H-1), ^{13}C NMR(δ, ppm): 150.2(C-1) 112.0(C-2), 24.7(C-3), 14.8(C-4), 52.7(C-5), 28.5(C-6), 49.3(C-7), 22.5(C-8), 39.8(C-9), 39.6(C-10), 72.6(C-11), 27.1(C-12), 27.1(C-13), 16.6(C-14), 109.8(C-15).

4-O-乙基-柳杉醇（5）　无色油状物，$[\alpha]_D^{20}=-30.36°$（$CHCl_3$, c=1.4）. IR$v_{max}^{KBr}cm^{-1}$:3400（羟基）,2920, 2960, 1450, 1375, 1065. MS m/z（%）:268(M^+,1), 204(30), 99(73), 86(33), 71(40), 59(100), 55(19), 43(84), 41(23). ^1H NMR (δ,ppm):1.15, 1.14, 0.84, 1.01(3H each, s, H-12,13,14 and 15, respectively), 3.30(2H, m, CH_2), 1.07(3H, t, J=7Hz); ^{13}C NMR(δ, ppm):37.2(C-1), 19.8(C-2), 41.1(C-3), 76.1(C-4), 51.0(C-5), 21.5(C-6), 49.9(C-7), 22.5(C-8), 45.1(C-9), 34.4(C-10), 72.9(C-11), 27.1(C-12), 27.0(C-13),16.3(C-14),19.5(C-15), 54.8(CH_2), 19.2(CH_3).

β-谷甾醇（6）　白色片状结晶，mp 138—139℃. 与标准品混合溶点: 139—140℃, IR$v_{max}^{KBr}cm^{-1}$:3410, 2930, 1460, 1380, 1060, 960.

致谢　本所民族植物室童绍全副研究员鉴定原植物，植物化学开放研究实验室仪器分析组测定所有光谱。

参 考 文 献

〔1〕Frederick E. Evans, Dwight W. Miller, Thomas Cairns *et al.* Structure analysis of proximadiol (cryptomeridiol) by ^{13}C NMR spectroscopy. *Phytochemistry*, 1982, **21:** 937.

〔2〕Irwin M, Geissman A. Sesquiterpene alcohols from *Asrtemisia pygmaea*. *Phytochemistry*, 1973, **12:** 849.

〔3〕Martin A Schwartz, Willbrand Ann M. Syntheses of (+)-2-and (+)-β-eudesmol and their ddiastereomers by intramolecular nitrone-olefin cycloaddition. *J Org Chem*, 1985, **50:** 1359.

〔4〕Mcquillin F J, Parrack J D. The isomeric eudesmols and their association with carisone in *Eucalytptus macarthuri*. *J Chem Soc*, 1956, 2973.

〔5〕Baldwin S W, Martin G F, Nunn D S. Total synthesis of (+)-elemol by photoannelation. *J Org Chem*, 1985, **50:** 5720.

〔6〕James P Kutney, Ashok K Singh. The chemistry of thujone. Ⅶ. Thyjone as a chiral synthon for the preparation of sesquiterpense. *Can J Chem*, 1983, **61:** 1111.